

## 氧化亚铁硫杆菌淋滤重金属污染底泥的动力学

徐颖<sup>1,2</sup>, 谢志钢<sup>2</sup>, 薛璐<sup>2</sup>, 冯岳阳<sup>2</sup>, 陈玉<sup>2</sup>, 孙瑛<sup>2</sup>

(1. 河海大学 浅水湖泊综合治理与资源开发教育部重点实验室, 南京 210098;

2. 河海大学 环境学院, 南京 210098)

**摘要:** 针对氧化亚铁硫杆菌生物(*T. f*)淋滤法处理重金属污染底泥进行实验研究。采用分批摇床培养方法, 分析生物淋滤过程中 $\text{Fe}^{2+}$ 浓度对底泥酸化、微生物生长、 $\text{Fe}^{2+}$ 氧化以及底泥中重金属溶出率的影响; 借助 Monod 方程得到不同 $\text{Fe}^{2+}$ 浓度下氧化亚铁硫杆菌的最大比生长速率及饱和常数; 通过经验方程推导出不同 $\text{Fe}^{2+}$ 浓度下重金属离子 $\text{Cu}^{2+}$ 和 $\text{Zn}^{2+}$ 的溶出速率常数。结果表明, 当 $\text{Fe}^{2+}$ 浓度由 2.0 g/L 增加到 10.0 g/L 时, 氧化亚铁硫杆菌的最大比生长速率由 $0.126 \text{ h}^{-1}$ 上升到 $0.159 \text{ h}^{-1}$ , 饱和常数由 0.881 g/L 下降到 0.327 g/L, 重金属的溶出速率常数与 $\text{Fe}^{2+}$ 浓度呈正相关; 当 $\text{Fe}^{2+}$ 浓度超过 10.0 g/L 时, 氧化亚铁硫杆菌的最大比生长速率降低, 而饱和常数增大。随着 $\text{Fe}^{2+}$ 浓度的增加 $\text{Fe}^{2+}$ 氧化速率增大。综合各个动力学参数可知,  $\text{Fe}^{2+}$ 浓度为 10.0 g/L 是生物淋滤体系的最佳底物浓度。

**关键词:** 重金属; 氧化亚铁硫杆菌; 生物淋滤; 动力学

中图分类号: X524

文献标志码: A

## Bioleaching kinetics of heavy metal from contaminated sediment by *Thiobacillus ferrooxidans*

XU Ying<sup>1,2</sup>, XIE Zhi-gang<sup>2</sup>, XUE Lu<sup>2</sup>, FENG Yue-yang<sup>2</sup>, CHEN Yu<sup>2</sup>, SUN Ying<sup>2</sup>

(1. Key Laboratory of Integrated Regulation and Resource Development on Shallow Lake of

Ministry of Education, Hohai University, Nanjing 210098, China;

2. College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China)

**Abstract:** The bioleaching kinetics of heavy metal from contaminated sediment was studied by batch experiments with *Thiobacillus ferrooxidans* (*T. f*). The effects of  $\text{Fe}^{2+}$  concentrations on the sediment acidification, the growth of *T. f*,  $\text{Fe}^{2+}$  oxidation, and solubilization ratio of heavy metal during the bioleaching process were investigated. Monod equation was used to derive the maximum specific growth rate and the saturation constant of the *T. f* with different  $\text{Fe}^{2+}$  concentrations. An empirical equation was also used to derive the rate constants of heavy metal ions ( $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$ ) solubilization with different  $\text{Fe}^{2+}$  concentrations. The results show that when  $\text{Fe}^{2+}$  concentration increases from 2.0 g/L to 10.0 g/L the maximum specific growth rate of *T. f* increases from  $0.129 \text{ h}^{-1}$  to  $0.159 \text{ h}^{-1}$ , the saturation constant reduces from 0.881 g/L to 0.327 g/L and the rate constant of heavy metals solubilization is linearly dependent on the  $\text{Fe}^{2+}$  concentrations. When  $\text{Fe}^{2+}$  concentrations is over 10.0 g/L, the maximum specific growth rate of the *T. f* reduces, while the saturation constant increases. The  $\text{Fe}^{2+}$  oxidation rates increase with increasing the  $\text{Fe}^{2+}$  concentrations. Taking all the kinetics parameters into account, the optimal concentration of  $\text{Fe}^{2+}$  is found to be 10.0 g/L.

**Key words:** heavy metal; *Thiobacillus ferrooxidans*; bioleaching; kinetics

近年来为改善城市水体和人居环境质量,我国许多河湖进行了较大规模的疏浚,清淤底泥的处置已成为环境治理的一大难题<sup>[1]</sup>。由于疏浚底泥含有大量的营养物质,所以,土地利用成为消纳疏浚底泥的有效途径。由于城市河湖底泥中往往含有高浓度的重金属,在底泥土地利用后,重金属的迁移转化将会危害人类健康和环境安全,因此,在土地利用前去除底泥所含重金属非常必要。目前,重金属的去除方法主要包括电动技术法、生物淋滤法、化学试剂浸提法、植物提取法以及离子交换法、微波法和吸附法等。其中,传统的化学方法去除效果明显,但处理费用较高,难于在实践中普遍应用<sup>[2]</sup>。

生物淋滤法是国际上近年来兴起的一项非常有前景的金属浸提技术,该方法主要利用自然界中一些微生物的直接作用或其代谢产物的间接作用,将固相重金属分离出来,从而达到处理效果。与化学浸提法相比,生物淋滤法具有反应温和、耗酸少、运行成本较低等优点<sup>[3-4]</sup>,已经成功运用于污水污泥及焚烧飞灰中重金属去除、重金属污染土壤及河流底泥的修复、工业废弃物中重金属脱除及贵金属的回收等方面<sup>[5-8]</sup>。中国对生物淋滤法的研究起步较晚,主要涉及生物淋滤处理污水污泥、河道底泥及焚烧飞灰中重金属的影响因素研究<sup>[9-11]</sup>,对于从动力学角度研究底物浓度对生物淋滤重金属污染底泥的研究报道较少。生物淋滤应用较多的菌种为氧化硫硫杆菌(*Thiobacillus thiooxidans*, *T. t*)和氧化亚铁硫杆菌(*Thiobacillus ferrooxidans*, *T. f*)等嗜酸性硫杆菌,小分子有机物对其生长会产生抑制作用。底泥中富含的溶解性有机质是否会对微生物的生长产生威胁,这与生物淋滤的效果直接相关。因此,在底泥介质中对微生物生长及底物  $\text{Fe}^{2+}$  的氧化动力学进行研究,对于揭示细菌的氧化机制,提高细菌氧化速率,优化生物淋滤底泥的工艺条件具有重要的参考价值。

本文作者研究采用分批摇床培养方法,分析氧化亚铁硫杆菌生物淋滤过程中  $\text{Fe}^{2+}$  浓度对底泥酸化、微生物生长、 $\text{Fe}^{2+}$  氧化以及底泥中重金属溶出率的影响,借助 Monod 方程研究不同底物浓度下微生物生长的动力学参数,通过经验方程推求出不同  $\text{Fe}^{2+}$  浓度下  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Zn}^{2+}$  的溶出速率常数,分析底物浓度对底泥中重金属溶解速率的影响,为生物淋滤治理污染底泥技术提供支撑。

## 1 实验

### 1.1 样品采集及其特性

本研究中采集南京市秦淮河底泥进行实验,底泥

pH 7.38; 总氮含量 0.223%; 总磷含量 0.004%; 有机质含量 5.03%(质量分数); Cu 含量 99.28 mg/kg; Zn 含量 422.59 mg/kg。

### 1.2 样品分析方法

总氮含量采用开氏消煮法测定,总磷含量采用酸溶-钼锑抗比色法测定,有机质含量采用低温外热重铬酸钾氧化-比色法测定,Cu、Zn 使用 ICP-AES 方法测定,pH、氧化还原电位(ORP)采用 pH/ORP 计测定, $\text{Fe}^{2+}$ 、总铁用邻菲罗啉分光光度法测定,微生物采用血球计数板计数,底泥中重金属形态由 BCR 逐级提取法测定<sup>[12-13]</sup>。

### 1.3 氧化亚铁硫杆菌的驯化

氧化亚铁硫杆菌(由南京大学地球科学与工程学院提供)接种于 9K 培养基中,将盛菌液的锥形瓶放入灭菌摇床中,在 30 °C、180 r/min 条件下培养,定期监测 pH 变化。当 pH 降至 2 以下时,吸取 20 mL 菌液,放置在 180 mL 含 20 g/L 底泥的 9K 培养基中,在 30 °C 下振荡培养,pH 降至 2 以下时停止。反复驯化 3 次所得的驯化菌液即为底泥生物淋滤实验的接种物。

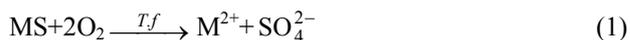
### 1.4 生物淋滤实验分批培养

称取 4 g 经风干研磨并过孔径 150  $\mu\text{m}$  筛的底泥添加到 500 mL 洁净的锥形瓶中,用 8 层纱布和牛皮纸封口,放入高压灭菌锅内 121 °C 进行湿热灭菌 30 min,冷却后精确量取 180 mL  $\text{Fe}^{2+}$  浓度分别为 2.0、4.0、6.0、8.0、10.0、12.0、20.0 g/L 的灭菌 9K 培养液(pH 为 3)于灭菌锥形瓶中,并加入 20 mL 接种液。将盛有混合液的锥形瓶放入灭菌摇床中,在 30 °C、180 r/min 条件下进行培养。定期在生物淋滤反应体系中取一定量的上清液,用孔径 0.45  $\mu\text{m}$  的滤膜过滤,然后测定金属  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  及总铁( $\text{Fe}_T$ )的浓度,同时取上清液进行微生物计数,测定反应体系中的 pH 及 ORP。每组实验反复进行 3 次,同时做  $\text{Fe}^{2+}$  浓度为 10.0 g/L 不接种菌液的对照实验。

## 2 结果与讨论

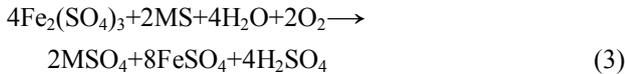
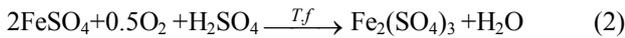
### 2.1 不同 $\text{Fe}^{2+}$ 浓度下 pH 和 ORP 随时间的变化

氧化亚铁硫杆菌浸出污泥中的重金属有 2 种作用机理<sup>[14]</sup>。直接机理的反应式为



根据直接机理,底泥中的金属硫化物通过微生物

的作用直接被氧化亚铁硫杆菌氧化成可溶性的金属硫酸盐浸出。间接机理的反应式为



按照间接机理,氧化亚铁硫杆菌首先将硫酸亚铁氧化成硫酸铁(式(2)),然后硫酸铁将金属硫化物氧化成金属硫酸盐浸出(式(3)),反应式(2)和(3)构成了氧化-还原的循环系统,使越来越多的重金属溶解到液相,反应式(3)中生成的硫酸降低了淋滤体系的pH值,加快了底泥中重金属的溶解。ORP的上升主要是由于嗜酸性硫杆菌的催化氧化作用,将中间产物还原态硫氧化成硫酸以及将 $\text{Fe}^{2+}$ 氧化成 $\text{Fe}^{3+}$ 。因此,pH和ORP是表征生物淋滤作用强弱的重要指标,pH降低表明生物淋滤启动,ORP上升表明生物淋滤中嗜酸性细菌大量增殖<sup>[15]</sup>。

图1所示为不同 $\text{Fe}^{2+}$ 浓度下pH、ORP随时间的变化。由图1可知,对照组pH较高,且ORP上升很

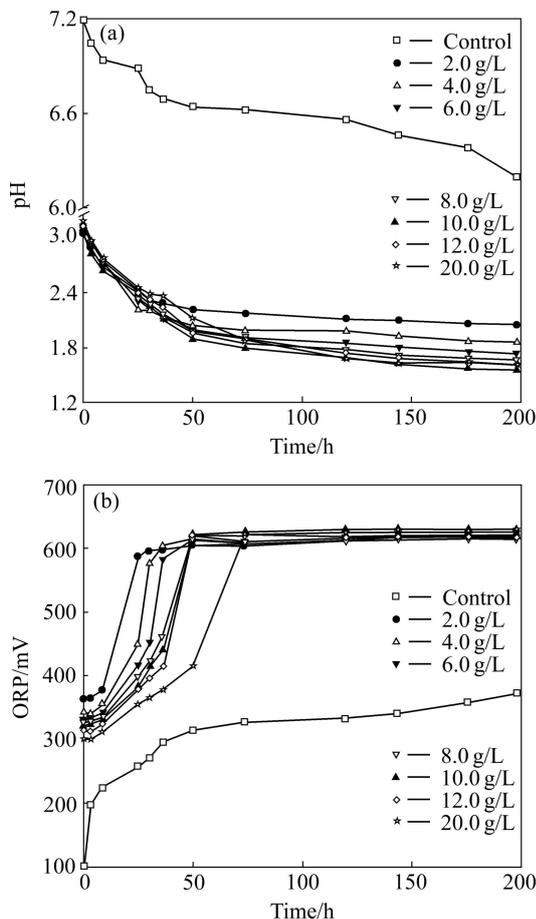


图1 不同初始 $\text{Fe}^{2+}$ 浓度下pH、ORP随时间的变化曲线  
Fig. 1 Changing curves of pH and ORP with time at different initial  $\text{Fe}^{2+}$  concentrations: (a) Variation of pH with time; (b) Variation of ORP with time

慢,这是因为 $\text{Fe}^{2+}$ 化学氧化速率远低于生物氧化速率<sup>[16]</sup>。不同底物浓度下各实验组的初始pH基本相同,但初始ORP随着 $\text{Fe}^{2+}$ 浓度的升高而略有降低。在生物淋滤过程中, $\text{Fe}^{2+}$ 浓度由2.0 g/L增加至10.0 g/L时,pH的下降速率及ORP增加速率均逐渐增大。当 $\text{Fe}^{2+}$ 浓度超过10.0 g/L后,pH的下降速率及ORP增加速率逐渐降低,这可能由于 $\text{Fe}^{2+}$ 浓度过高抑制了氧化亚铁硫杆菌的活性。

## 2.2 $\text{Fe}^{2+}$ 浓度对氧化亚铁硫杆菌生长的影响

在生物淋滤的实验过程中,按一定的时间间隔测定氧化亚铁硫杆菌的数量,绘制氧化亚铁硫杆菌数量随时间变化曲线(见图2),然后利用数值微分法按式(4)计算比生长速率:

$$\mu_i = \frac{1}{X_i} \frac{dX}{dt} \quad (4)$$

式中: $\mu_i$ 和 $X_i$ 分别为 $t_i$ 时刻微生物比生长速率( $\text{h}^{-1}$ )和微生物数量( $\text{mL}^{-1}$ )。

联合 $\mu_i$ 与 $t_i$ 时刻 $\text{Fe}^{2+}$ 的浓度,绘制不同初始 $\text{Fe}^{2+}$ 浓度下 $t_i$ 时刻 $\text{Fe}^{2+}$ 浓度与 $\mu_i$ 的关系(见图3)。将图3中的数据代入Monod方程<sup>[16-17]</sup>:

$$\mu = \frac{\mu^* S}{K_s^* + S} \quad (5)$$

式中: $\mu^*$ 、 $K_s^*$ 和 $S$ 分别为最大比生长速率( $\text{h}^{-1}$ )、饱和常数( $\mu=1/2\mu^*$ 时 $\text{Fe}^{2+}$ 的浓度, g/L)和 $t_i$ 时刻 $\text{Fe}^{2+}$ 的浓度(g/L)。用麦夸特(Levenberg-Marquardt, LM)方法进行非线性拟合,得到不同初始 $\text{Fe}^{2+}$ 浓度下的最大比生长速率及饱和常数(见表1)。将表1中的 $\mu^*$ 和 $K_s^*$ 值代入方程(5)得到图3中的曲线,由图3可见,拟合值与实验数据吻合较好。

表1 不同初始 $\text{Fe}^{2+}$ 浓度下 $T.f.$ 的动力学参数

Table 1 Kinetic parameters obtained at different initial  $\text{Fe}^{2+}$  concentrations for  $T.f.$

Experiment No.	$\rho(\text{Fe}^{2+})/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	$\mu^*/\text{h}^{-1}$	$K_s^*/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$
1	2.0	0.126	0.881
2	4.0	0.127	0.808
3	6.0	0.138	0.644
4	8.0	0.142	0.535
5	10.0	0.159	0.327
6	12.0	0.145	0.619
7	20.0	0.091	1.106

比生长速率描述了细胞生长率与细胞数量的比例关系, 比生长速率越大细胞的生长速度越快;  $K_s^*$  表示微生物对营养物的亲和特性,  $K_s^*$  越小, 亲和力越强。根据表 1, 随着  $Fe^{2+}$  浓度的增加,  $\mu^*$  呈现先增加后下降的趋势, 而  $K_s^*$  的规律与  $\mu^*$  相反, 说明随着  $Fe^{2+}$  浓度的增加, 细菌生长速率加快,  $Fe^{2+}$  的氧化速率也加快, 但当  $Fe^{2+}$  浓度增加到一定程度时, 底物对微生物生长产生抑制作用, 导致最大比生长速率降低。  $K_s^*$  是表征细菌的特征常数之一,  $K_s^*$  的大小与微生物细胞对限制性底物依赖性的大小成反比, 当比生长速率达最大值时,  $K_s^*$  达最低值, 此时细菌对  $Fe^{2+}$  的亲和力最强, 该条件细菌最适合生长。综合动力学参数  $\mu^*$  和  $K_s^*$  的变化规律可见, 在生物淋滤体系中  $Fe^{2+}$  10.0 g/L 是细菌的最适生长浓度。

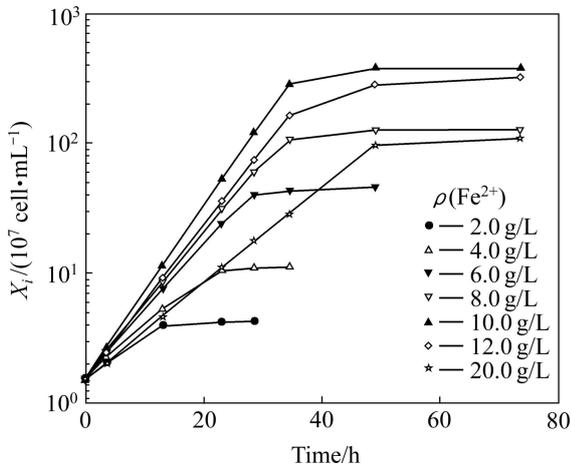


图 2 不同初始  $Fe^{2+}$  浓度下氧化亚铁硫杆菌的生长曲线  
Fig. 2 Growth curves of *T. f* at different initial  $Fe^{2+}$  concentrations

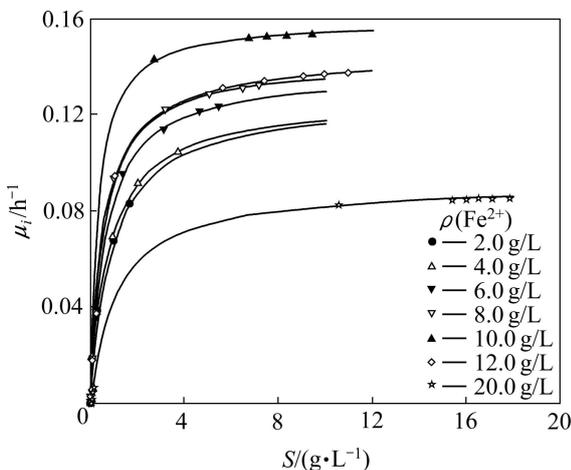


图 3 不同初始  $Fe^{2+}$  浓度下  $t_i$  时刻  $Fe^{2+}$  浓度与  $\mu_i$  的关系  
Fig. 3 Relationship between  $Fe^{2+}$  concentration and  $\mu_i$  at different initial  $Fe^{2+}$  concentrations

### 2.3 $Fe^{2+}$ 浓度对 $Fe^{2+}$ 氧化速率的影响

图 4(a)所示为  $Fe^{3+}$  浓度随时间的变化曲线, 因对数生长期内  $Fe^{3+}$  的产量与时间呈线性相关, 故利用式 (6)<sup>[18]</sup> 可得  $Fe^{2+}$  的氧化速率(见表 2),  $Fe^{2+}$  的氧化速率随时间的变化曲线如图 4(b)所示。

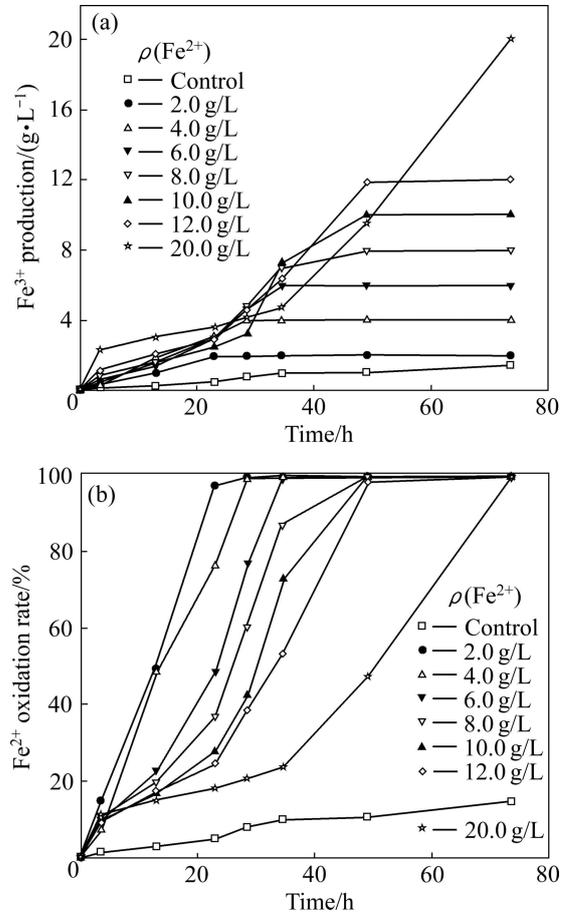


图 4 不同初始  $Fe^{2+}$  浓度下  $Fe^{3+}$  产量及  $Fe^{2+}$  的氧化率随时间的变化

Fig. 4 Variations in  $Fe^{3+}$  production and  $Fe^{2+}$  oxidation rate with time at different initial  $Fe^{2+}$  concentrations: (a) Variation in  $Fe^{3+}$  production with time; (b) Variation in  $Fe^{2+}$  oxidation rate with time

$$\frac{d\rho(Fe^{3+})}{dt} = k_{Fe} \tag{6}$$

由表 2 和图 4(b)可知,  $Fe^{2+}$  的氧化速率  $k_{Fe}$  随  $Fe^{2+}$  浓度的增加而增加, 但  $Fe^{2+}$  的氧化速率随  $Fe^{2+}$  浓度的增加出现了明显的延迟期。这是因为当  $Fe^{2+}$  浓度较低时, 进入对数期后, 由于受底物浓度的限制,  $Fe^{2+}$  氧化速率偏低; 当  $Fe^{2+}$  浓度升高到一定程度后会对氧化亚铁硫杆菌的生长产生抑制作用, 氧化亚铁硫杆菌需要更长的适应期, 因此延迟期增长, 但进入对数期后  $Fe^{2+}$  氧化速率较高。因为  $Fe^{2+}$  氧化与微生物生长同

表2 不同初始 Fe<sup>2+</sup>浓度下 Fe<sup>2+</sup>的氧化速率Table 2 Variation of Fe<sup>2+</sup> oxidation rate at different initial Fe<sup>2+</sup> concentrations

Sample No.	$\rho(\text{Fe}^{2+})/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	$k_{\text{Fe}}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1})$
Control	10.0	9.5
1	2.0	76.3
2	4.0	128.6
3	6.0	141.0
4	8.0	169.0
5	10.0	179.9
6	12.0	202.3
7	20.0	224.3

步, 所以, Fe<sup>2+</sup>氧化的延迟期能反映微生物的生长状况。可见, 在生物淋滤过程中适当提高 Fe<sup>2+</sup>浓度有利于氧化亚铁硫杆菌的生长。淋滤体系中 Fe<sup>3+</sup>浓度随着 Fe<sup>2+</sup>浓度的增加而增加, 尽管 Fe<sup>3+</sup>能有效加速重金属的浸出, 但 Fe<sup>3+</sup>的硫酸盐在低 pH 时易发生水解, 生成黄铁矾沉淀(MFe<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>, M=K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>等)。由于沉淀阻碍了微生物或 Fe<sup>3+</sup>与底泥中金属硫化物的直接接触, 显著抑制生物淋滤效率; 沉淀还易与体系中其他重金属离子产生共沉淀, 降低底泥中重金属的去除率。因此, 生物淋滤过程中需将 Fe<sup>2+</sup>浓度控制在合适范围内。

#### 2.4 Fe<sup>2+</sup>浓度对重金属溶出率的影响

重金属的溶出速率可由经验方程<sup>[19]</sup>表示:

$$\frac{dm}{dt} = k_m(m_{s0} - m) \quad (7)$$

式中:  $k_m$ 为重金属溶出的速率常数(h<sup>-1</sup>),  $m_{s0}$ 为原底泥中重金属的质量(mg),  $m$ 为各时刻液相中重金属的不同初始质量(mg),  $t$ 为时间(h)。

不同初始 Fe<sup>2+</sup>浓度下重金属的溶出率如图 5 所示。利用图 5 数据, 根据式(7)得到不同底物浓度下重金属溶出的速率常数  $k_m$ (见表 3)。

由表 3 知, 在同一底物浓度下, 底泥中 Zn<sup>2+</sup>溶出的速率常数  $k_m$ 显著大于 Cu<sup>2+</sup>的, 说明 Zn<sup>2+</sup>比 Cu<sup>2+</sup>易于溶出。这是因为原底泥中 Zn<sup>2+</sup>的醋酸可提取态(F1)和可还原提取态(F2)的含量显著高于 Cu<sup>2+</sup>的(见表 4), 这两种形态易于溶出, 而可氧化提取态(F3)、残渣态(F4)需分别在强氧化性及强酸的条件下才能溶出, 属于稳定态。要将处于稳定态的重金属溶出需要更低的 pH 和更高的 ORP。随着底物浓度的增加,  $k_m$ 先由小到大, 然后再由大变。当 Fe<sup>2+</sup>浓度小于 10.0 g/L 时, Cu<sup>2+</sup>和 Zn<sup>2+</sup>的  $k_m$ 与 Fe<sup>2+</sup>浓度呈线性相关(见表 5), 线

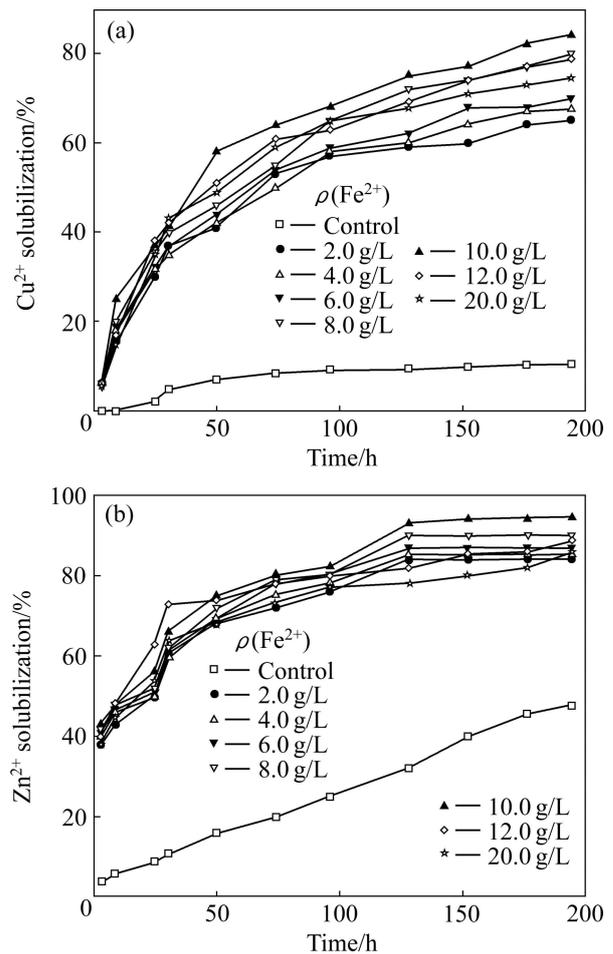
图5 不同初始 Fe<sup>2+</sup>浓度下重金属的溶出率

Fig. 5 Heavy metal solubilization ratio from sediment at different initial Fe<sup>2+</sup> concentrations: (a) Variation in Cu<sup>2+</sup> solubilization ratio with time; (b) Variation in Zn<sup>2+</sup> solubilization ratio with time

表3 不同初始 Fe<sup>2+</sup>浓度下重金属溶出的速率常数Table 3 Rate constants of heavy metal solubilization at various concentrations of initial Fe<sup>2+</sup>

Sample No.	$\rho(\text{Fe}^{2+})/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	$k_m/\text{h}^{-1}$	
		Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>
1	2.0	0.096	0.24
2	4.0	0.120	0.264
3	6.0	0.144	0.288
4	8.0	0.168	0.312
5	10.0	0.192	0.36
6	12.0	0.168	0.216
7	20.0	0.144	0.192

表4 生物淋滤前后底泥中重金属各形态的含量

Table 4 Contents of different forms of heavy metal in sediment before and after bioleaching

Form No.	w(Cu)/%		w(Zn)/%	
	Before bioleaching	After bioleaching	Before bioleaching	After bioleaching
F1	9.24	2.08	46.76	10.02
F2	30.71	3.46	35.06	27.63
F3	30.50	8.06	11.85	19.28
F4	29.55	86.39	6.33	43.07

F1: Form of acetic acid extractable; F2: Form of reduction extractable; F3: Form of oxygenation extractable; F4: Residual form.

表5 重金属溶出的速率常数与 Fe<sup>2+</sup>浓度的关系Table 5 Relationship between rate constant of heavy metal solubilization and initial Fe<sup>2+</sup> concentration

Heavy metal	Linear equation	R <sup>2</sup>
Cu	$k_m=0.011S+0.072$	0.999
Zn	$k_m=0.014S+0.206$	0.973

性方程的斜率在一定程度上反映了 Fe<sup>2+</sup>浓度对重金属溶出率的影响。从 Cu<sup>2+</sup>和 Zn<sup>2+</sup>的  $k_m$  线性方程可见, Fe<sup>2+</sup>浓度对 Zn<sup>2+</sup>溶出率的影响稍大于 Cu<sup>2+</sup>。Fe<sup>2+</sup>浓度大于 10.0 g/L 后, Cu<sup>2+</sup>和 Zn<sup>2+</sup>的  $k_m$  下降, 其原因为底物浓度过高对微生物产生了抑制作用, 此时微生物对底物的亲和力下降, 微生物的生长速率降低, 因而导致重金属溶出速率的下降。生物淋滤后底泥中的 Cu 主要以残渣态的形式存在, Zn 的醋酸可提取态显著降低, 而残渣态显著增加, 生物淋滤后底泥中重金属的生物风险性明显降低。由以上分析可见, 适当增加底物 Fe<sup>2+</sup>浓度可以提高底泥中重金属的溶出速率, 因氧化亚铁硫杆菌增殖较慢, 生物淋滤停留时间长是限制其大规模应用的主要因素。因此设法强化淋滤体系的湍动效应, 使底泥表面不断更新, 增加淋滤体系中的扩散传质速率, 促进嗜酸性硫杆菌对底物 Fe<sup>2+</sup>的利用, 这也是提高重金属溶出效率的有效途径。

### 3 结论

1) 采用 Monod 方程研究了不同 Fe<sup>2+</sup>浓度下微生物生长的动力学参数, Fe<sup>2+</sup>浓度为 10.0 g/L 时, 氧化

亚铁硫杆菌的最大比生长速率和饱和常数分别达最大值和最小值, 说明此条件下微生物生长状况最佳。

2) 随 Fe<sup>2+</sup>浓度的增加, Fe<sup>2+</sup>的氧化速率  $k_{Fe}$  增加, 而 Fe<sup>2+</sup>的氧化率随 Fe<sup>2+</sup>浓度的增加出现明显的延迟期, 这是因为 Fe<sup>2+</sup>浓度升高到一定程度后会对氧化亚铁硫杆菌生长产生抑制作用, 氧化亚铁硫杆菌需要更长的适应期。

3) 在底物 Fe<sup>2+</sup>浓度为 2.0~10.0 g/L 时, Zn<sup>2+</sup>溶解速率常数  $k_m$  均大于 Cu<sup>2+</sup>的, 这与 Zn<sup>2+</sup>在底泥中的存在形态有关。Fe<sup>2+</sup>浓度小于 10.0 g/L 时, Fe<sup>2+</sup>浓度与 Cu<sup>2+</sup>和 Zn<sup>2+</sup>的溶解速率常数  $k_m$  呈直线相关。

### REFERENCES

- [1] ZHU H N, YUAN X Z, ZENG G M, JIANG M, LIANG J, ZHANG C, YIN J, HUANG H J, LIU Z F, JIANG H W. Ecological risk assessment of heavy metals in sediments of Xiawan Port based on modified potential ecological risk index[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(6): 1470-1477.
- [2] 崔佳丽, 王增长. 生物淋滤法对污水污泥中重金属去除效果研究[J]. 太原理工大学学报, 2011, 42(4): 383-386.  
CUI Jia-li, WANG Zeng-zhang. Removal of heavy metals in urban sewage sludge by bioleaching[J]. Journal of Taiyuan University of Technology, 2011, 42(4): 383-386.
- [3] PATHAK A, DASTIDAR M G, SREEKRISHNAN T R. Bioleaching of heavy metals from sewage sludge: A review[J]. Journal of Environmental Management, 2009, 90(8): 2343-2353.
- [4] BAYAT B, SARI B. Comparative evaluation of microbial and chemical leaching processes for heavy metal removal from dewatered metal plating sludge[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 174(1/3): 763-769.
- [5] ASHISH P, DASTIDARA M G, SREEKRISHNAN T R. Bioleaching of heavy metals from sewage sludge by indigenous iron-oxidizing microorganisms using ammonium ferrous sulfate and ferrous sulfate as energy sources: A comparative study[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 171(1/3): 273-278.
- [6] WANG Q H, YANG J, WANG Q, WU T J. Effects of water-washing pretreatment on bioleaching of heavy metals from municipal solid waste incinerator fly ash[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 162(2/3): 812-818.
- [7] REN W X, LI P J, ZHENG L, FAN S X, VERHOZINA V A. Effects of dissolved low molecular weight organic acids on oxidation of ferrous iron by *acidithiobacillus ferrooxidans*[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 162(1): 17-22.
- [8] CHEN S Y, LIN J G. Enhancement of metal bioleaching from contaminated sediment using silver ion[J]. Journal of Hazardous

- Materials, 2009, 161(2/3): 893-899.
- [9] 曹占平, 张景丽. 生物淋滤去除农用污泥中重金属的效果及工艺[J]. 农业工程学报, 2009, 25(2): 177-182.  
CAO Zhan-ping, ZHANG Jing-li. Removal and process of heavy metals in sludge by microbiological leaching for agricultural use[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2009, 25(2): 177-182.
- [10] 谭险夷, 袁兴中, 曾光明, 周梅芳, 蒋敏, 李鹏. 丝状菌对生物淋滤去除底泥中重金属的促进作用[J]. 环境工程学报, 2010, 4(12): 2853-2859.  
TAN Xian-yi, YUAN Xing-zhong, ZENG Guang-ming, ZHOU Mei-fang, JIANG Min, LI Peng. Promotion effect of filamentous bacteria on removal of heavy metals during bioleaching from contaminated sediment[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2010, 4(12): 2853-2859.
- [11] 吴庭吉, 汪群慧, 杨洁, 马鸿志. 利用响应面法优化生物淋滤飞灰处理条件的研究[J]. 中国环境科学, 2009, 29(7): 738-744.  
WU Ting-ji, WANG Qun-hui, YANG Jie, MA Hong-zhi. Optimization on bioleaching factors of municipal solid waste incineration fly ash using response surface methodology[J]. China Environmental Science, 2009, 29(7): 738-744.
- [12] 冯素萍, 鞠莉, 沈永, 裘娜, 李鑫, 祝培明, 王伟. 沉积物中重金属形态分析方法研究进展[J]. 化学分析计量, 2006, 15(4): 72-74.  
FENG Su-ping, JU Li, SHEN Yong, QIU Na, LI Xin, ZHU Pei-ming, WANG Wei. Study on sepciation analysis method of heavy metal in sediments[J]. Chemical Analysis and Meterage, 2006, 15(4): 72-74.
- [13] MIN X B, XIE X D, CHAI L Y, LIANG Y J, LI M, KE Y. Environmental availability and ecological risk assessment of heavy metals in zinc leaching residue[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(1): 208-218.
- [14] TYAGI R D, COUILLARD D, TRAN F. Heavy metals removal from anaerobically digested sludge by chemical and microbiological methods[J]. Environmental Pollution, 1988, 50(4): 295-316.
- [15] 周立祥, 方迪, 周顺桂, 王电站, 王世梅. 利用嗜酸性硫杆菌去除制革污泥中铬的研究[J]. 环境科学, 2004, 25(1): 62-66.  
ZHOU Li-xiang, FANG Di, ZHOU Shun-gui, WANG Dian-zhan, WANG Shi-mei. Removal of Cr from tannery sludge by *Acidophilic Thiobacilli*[J]. Environmental Science, 2004, 25(1): 62-66.
- [16] CHARTIER M, COUILLARD D. Biological processes: The effects of initial pH, percentage inoculum and nutrient enrichment on the solubilization of sediment bound metals[J]. Water Air and Soil Pollution, 1997, 96(1/4): 249-267.
- [17] CABRERA G, GOMEZ J M, CANTERO D. Kinetic study of ferrous sulphate oxidation of *Acidithiobacillus ferrooxidans* in the presence of heavy metal ions[J]. Enzyme and Microbial Technology, 2005, 36(2/3): 301-306.
- [18] ISHIGAKI T, NAKANISHI A, TATEDA M, IKE M, FUJITA M. Bioleaching of metal from municipal waste incineration fly ash using a mixed culture of sulfur-oxidizing and iron-oxidizing bacteria[J]. Chemosphere, 2005, 60(8): 1087-1094.
- [19] CHEN S Y, LIN J G. Effect of substrate concentration on bioleaching of metal-contaminated sediment[J]. Journal of Hazardous Materials, 2001, 82(1): 77-89.

(编辑 龙怀中)